（15）　臨界点近くでの非平衡定常状態

九大・理　小　貫　　明
川　崎　恭　治

§1.　序　　論

臨界点に十分近くでは異常ゆらぎのため系の外力への応答が大きくなり，ついにはゆらぎそのものの大きな変化即ち非線型応答が期待される。ここでは外力として熱的散逸を伴う速度場 $\vec{u}(\vec{r})$ と熱流 $\vec{Q}(\vec{r})$ のある場合の臨界現象を考える。臨界点に十分近くではゆらぎはこれらの流れの場によって大きな構造の変化をうける。その結果，平衡のごく近傍では予想されない新しいタイプの非平衡定常状態での相転移現象が出現する。

速度場と熱流のある場合はともに非平衡を特長ずけるある波長 k_c が存在する。k_c より大きい波数のゆらぎはほとんど流れの場による影響をうけないが，k_c より小さいものは大きな変化をうける。非線型領域は従って $k_c\xi > 1$ によって特長づけられる。ここに $\xi = \xi_0 \mid \Delta T/T_c \mid^{-\nu}$ は平衡での相関の長さである。

例えば古典流体中での shear flow $\vec{u}(\vec{r}) = D_y \vec{e}_x$ では

$$\Gamma_{k_c} = k_c^z \Omega(k_c\xi) = D \tag{1}$$

ここに Γ_k は波数 k のオーダーパラメーターのゆらぎの減衰率である。z はいわゆる動的 critical exponent で3に近い。$\Omega(x)$ は $x > 1$ でほぼ一定であるから，

$$k_c \sim D^{1/z} \sim D^{1/3} \text{　。} \tag{2}$$

気体・液体転移点近くで熱流 $\boldsymbol{Q}(\boldsymbol{r}) = -\lambda\left(\frac{d}{dx}T(x)\right)\vec{e}_x$ をかけてみる。平衡でのエントロピーと温度の関係 $\delta S \sim C_p \delta T$ に注意する。$C_p \sim \xi^{\gamma/\nu}$，$\delta S \sim \xi^{-\beta/\nu}$ より k_c は次のようにきまる。

$$k_c^{\gamma/\nu} k_c^{\beta/\nu} \sim \left(\frac{dT}{dx}\right) k_c^{-1} \sim Q k_c^{-x_\lambda -1}, \tag{3}$$

ここで $\xi \to k_c^{-1}$ とおきかえた。熱伝導率 $\lambda \sim \xi^{x_\lambda} \sim k_c^{-x_\lambda}$ とした。$x_\lambda \simeq 1$ である。従って

$$k_c \sim \left|\frac{dT}{dx}\right|^{2/(4+d-\eta)} \sim Q^{2/(4+d-\eta-2x_\lambda)} \tag{4}$$

マグネチックな系や混合溶液ではエントロピーはオーダーパラメーターでないが，エントロピーのゆらぎは比熱でありexponent α で発散する。このような系では k_c は $\xi \sim |\Delta T|^{-\nu}$ より次のようにきまる。

$$k_c^{-1} \sim \left|\left(\frac{dT}{dx}\right) k_c^{-1}\right|^{-\nu} \qquad \text{or} \qquad k_c \sim \left|\frac{dT}{dx}\right|^{\nu/(1+\nu)} \tag{5}$$

k_c^{-1} よりサイズの小さいゆらぎは流れの場の影響をうけないのでこれらからの物理量へのくりこみとしての寄与は平衡と大差ない。さらにもしも k_c^{-1} よりサイズの大きいゆらぎが流れの場によって抑制されていてそれらのくりこみの効果が小さいならば，話は簡単である。shear flow の場合はこの一例であった。くりこみの下限が平衡のまわりでは ξ^{-1} であったものが k_c になるわけである。例えば，熱伝導率 λ は，平衡のまわりでは $\lambda \sim \xi^{x_\lambda}(x_\lambda \simeq 1)$ であるが，$k_c\xi > 1$ では $\lambda \sim k_c^{-x_\lambda}$ になる。ただし，長波長 ($k < k_c$) のゆらぎは流れの場のタイプによって必ずしも制御はされない (大変形はうけても)。その例は (次章でふれるが) 回転に近い速度場中の液体である。まとめると，k_c^{-1} より短波長のゆらぎは平衡のまわりと同様に粗視化 (くりこみ) ができる。問題は k_c^{-1} より長波長のゆらぎが流れによってどう影響をうけるかである。

§2.　速度場中の古典流体

ここでは平均場近似で議論する。定性的な事柄はこれで充分である。$T > T_c$ としてオーダーパラメータ $s(\boldsymbol{r}, t)$ は次のLengevin方程式に従う。

$$\frac{\partial}{\partial t} s + \nabla\cdot(s\boldsymbol{u}) = \lambda_0 \nabla^2(\tau - \nabla^2)s + \theta \tag{6}$$

ここで $\boldsymbol{u}$ は速度場で θ はランダム力である。とくに $\boldsymbol{u}$ として次の２次元流を考える。

$$\boldsymbol{u} = (S + A)\, y\, \vec{e}_x + (S - A)\, x\, \vec{e}_y \tag{7}$$

流れのタイプとして次の３つに分類できる。

(A)　Rotational Flow　$A > S \geq 0$

この場合の流線はだ円である。$\sigma = S/A$ はこのだ円の円からのゆがみの大きさを表わしている。流体要素は $\Omega = \sqrt{A^2 - S^2} = A\sqrt{1-\sigma^2}$ の角速度でこの流線にそってぐるぐるまわる。周期は $2\pi/\Omega$ となる。この場合 $\Gamma_k \ll \Omega$ となるような長波長のゆらぎは，だ円的な回転を何回も熱的散逸をする以前にくり返すことになる。そのような長波長のゆらぎの variance は定常状態で次のようになる。

$$\chi_{\boldsymbol{k}} = \langle |s_{\boldsymbol{k}}|^2 \rangle = [\tau + \ell^2 + \frac{1}{2}\sigma^2 \ell_\perp^4/\ell^2]^{-1} \tag{8}$$

ここで

$$\ell_x = k_x/\sqrt{1-\sigma}, \qquad \ell_y = k_y/\sqrt{1+\sigma}, \quad \ell_z = k_z$$

$$\ell_\perp^2 = \ell_x^2 + \ell_y^2 . \tag{9}$$

variance は長波長では $\sigma = S/A$ だけに依存するようになる。$\tau = 0$ でやはり $\chi_{\boldsymbol{k}} \propto 1/k^2$ なのでこの系では長波長ゆらぎはゆがみをうけてはいるが抑制はされていない。この系の臨界次元は，平衡系と同じく $d_c = 4$ のままである。この系ではいわゆる universality の破れが期待できるなど思いがいけない特異なふるまいが発見できそうである。

(B)　Shear Flow　$A = S$

この系のくりこみ群による解析はすでに発表した。(Ann. Phys. **121** (1979), 456) $k < k_c$ の長波長ゆらぎは抑制されていて，臨界次元が $d_c = 12/5 = 2.4$ になっている。３次元ではそれらの長波長ゆらぎは平均場近似でくりこめる。variance は $k < k_c$, $k_c \xi > 1$ で異方的になるがそのふるまいは次の近似式で記述できる。

$$\chi_{\boldsymbol{k}} \simeq [\tau + k^2 + k_c^{8/5} |k_x|^{2/5}]^{-1} \tag{10}$$

(C)　Elongational Flow　$S > A \geq 0$

この場合の流線は図３にあるように双曲線である。この系では長波長のゆらぎは強く抑制されていて，$\chi_{\boldsymbol{k}}$ は $\tau = 0$ でも $\vec{\boldsymbol{k}} \propto \vec{\boldsymbol{e}_z}$ のときのみ大きくなり少しでも方向が z 方向からずれるとほとんど一定の値（$\sim S^{-2/3}$）をとる。問題が意味をもつ次元（$d > 2$）

で平均場近似がよい。

§3.　Shear Flow での実験

毛細管を流れる臨界2成分溶液についてフランスのグループによって光散乱の実験がなされた。(Phys. Rev. Lett. **43** (1979) 1253)。その結果は我々の理論とよくあっている。例えば，shear flow 中では2次転移があるのであるが臨界温度がわずかにさがる。実験では

$$T_c(D)=T_c(0)-1.8\times 10^{-4}D^{0.53}\quad (D \text{ in } \mathrm{sec}^{-1}) \tag{11}$$

理論ではいわゆる ϵ− 展開で解析的に次のような値が求まる。

$$T_c(D)=T_c(0)\,[\,1-0.0832\ \epsilon\bar{\tau}_s(D)\,] \tag{12}$$

ここで　$D=\dfrac{\partial u_x}{\partial y}$，$\bar{\tau}_s(D)$ は $k_c\xi=1$ が成り立つ reduced crossover temperature 。実験で用いられた Aniline-cyclohexane 溶液では $T_c(0)=303\ ^\circ\mathrm{K}$，$\bar{\tau}_s(D)=0.512\times 10^{-5}$ $D^{0.53}$ であるから $\epsilon=1$ とおくと (12) は，$T_c(D)=T_c(0)-1.2\times 10^{-4}D^{0.53}$ となり，(11) とかなりあっていることがわかる。とくに D の exponent はよくあっている。その他，total intensity は $\chi_q=\langle|s_q|^2\rangle$ に比例しているがこの関係は q について非等方的であり，理論と実験がよくあっている。詳細は現在発表準備中である。

Dynamic Light Scattering はまだ実験がなされていない。場所毎に速度場が異なるので，Doppler shift による Line shape broadening が重要なひとつの要素となる。即ち，観測される Line shape は，$\Delta\omega=\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{u}(\boldsymbol{r})=Dyq_x$ という Dopper shift をうけている。(ここで y はその散乱光が散乱された場所の y− 座標である。) 散乱する領域 (scattering volume) は必ずある大きさをもつからその中で y はいろいろな値をもつ。このことから broadening がおこる。またもうひとつの重要な要素としてはゆらぎの寿命が非等方的で D に強く依存することである。これは line shape に強く影響する。

また系そのものが異方的になることより誘電テンソルなどの異方性が大きくでてくる。ふつうの異方的媒質ではミクロなものの異方性が誘電テンソルの異方性の原因だがここではオーダーパラメーターのゆらぎの異方性がその原因となる。具体的には流動複屈折で大きな屈折率の異方性が観測されうる。もちろん実験はない。

§4.　熱流のあるとき

対象として次の3つに分類する。

(A)　熱伝導率λが発散しない系。(例えば，いろいろなマグネチックな系や2成分溶液。)

(B)　気体・液体転移点近くの流体。この系では$\lambda \sim \xi$である。

(C)　超流動転移点近くのヘリウム。$T > T_\lambda$では$\lambda \sim \xi^{1/2}$である。

(A)の系ではオーダーパラメーターの定常分布はある局所平衡分布で書き表わされる。森先生などの理論によると定常分布と局所平衡分布の差が熱などの輸送現象をうみだし輸送係数が粗視化の手続きをへてえられるのである。ところが今はλのくりこみはない系を考えており，またλを生み出すミクロな自由度はすでに粗視化されているので，定常分布と局所平衡分布の間には重要な差異はないのである。

(B)と(C)の系では，λのくりこみは大きい。いわゆる streaming term (もしくは reversible current) を粗視化することでそのくりこみが生まれる。(B)の系では$J_{rev} = s\boldsymbol{v}$。ここで$s$はエントロピー，$\boldsymbol{v}$は速度場である。(C)の系では$J_{rev} = \rho s \boldsymbol{v}_n$。ここで$\boldsymbol{v}_n$はノーマル成分の速度場である。この2つの系では熱流によってゆらぎの構造が大変するので，思いがけない理論的予測ができる可能性がある。

§5.　まとめ

新しい側面として特に強調したいこと。

1.　平衡から大きくはずれた定常状態であること。

このことは理論的解析 (具体的にはくりこみ群など) の新しい手法と応用を拓くものである。

2.　非線型応答であること。

我々の例では，外力に対する非線型性はとくにくりこみの lower cut-off k_c からうまれている。

3.　高い異方性。

長波長ゆらぎ ($k < k_c$) は空間的に異方性であって光散乱やその他の光学的手段によって観測されうる。

4.　新しい実験の可能性を拓く。

臨界点近くなので非平衡であることのドラスチックな効果が期待される。動的光散乱や流動複屈折などはだれもまだ手をつけていない。

5. その他，この問題は大きな可能性がある。いろいろな情況が考えられるからである。また他の分野とくに高分子やレオロジー・分散系などとの関連はきわめて重要である。